



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenl.ungsschrift**
(10) **DE 198 47 656 A 1**

(5) Int. Cl.⁶:
B 01 J 27/057

B 01 J 23/28
C 07 C 253/24
C 07 C 255/08
//(B01J 27/057,
103:50)(B01J 27/057,
103:40)(B01J 27/057,
103:42)(B01J 27/057,
103:26)

- (30) Unionspriorität:
9-282304 15. 10. 97 JP
- (71) Anmelder:
Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka, JP
- (74) Vertreter:
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538 München

(72) Erfinder:
Komada, Satoru, Yokohama, Kanagawa, JP;
Hamada, Kazuyuki, Kurashiki, Okayama, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation
- (57) Es wird ein Ammonoxidationskatalysator beschrieben, der ein Verbundoxid umfaßt, das die nachstehenden Bestandteile in bestimmten Atomverhältnissen enthält: Molybdän; Vanadium; Niob; mindestens ein Element aus der Gruppe Tellur und Antimon; und mindestens ein Element aus der Gruppe Ytterbium, Dysprosium, Erbium, Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und Scandium. Durch Verwendung des erfundungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators läßt sich die auf Ammoniak bezogene Ausbeute an Acrylnitril oder Methacrylnitril erheblich steigern, ohne daß es zu einer Einbuße der auf Propan oder Isobutan bezogenen Ausbeute von Acrylnitril oder Methacrylnitril kommt. Somit läßt sich das Ammoniak-Ausgangsmaterial in wirksamer Weise bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan verwerten, wobei eine wirksame Verwertung von Propan oder Isobutan erzielt wird.

E 198 47 656 A 1

DF 198 47 656 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase. Insbesondere betrifft die Erfindung einen Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid umfaßt, das folgende Bestandteile in bestimmten Atomverhältnissen enthält: Molybdän; Vanadium; Niob; mindestens ein unter Tellur und Antimon ausgewähltes Element; und mindestens ein unter Ytterbium, Dysprosium, Erbium, Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und Scandium ausgewähltes Element. Durch Verwendung des erfundungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators läßt sich die auf Ammoniak bezogene Ausbeute an Acrylnitril oder 10 Methacrylnitril ohne Einbuße der auf Propan oder Isobutan bezogenen Ausbeute an Acrylnitril oder Methacrylnitril erhöhen. Mit anderen Worten, erfundungsgemäß läßt sich das als Einsatzmaterial verwendete Ammoniak in wirksamer Weise bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan verwerten, wobei auch eine wirksame Verwertung von Propan oder Isobutan erreicht wird. Kerner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril unter Verwendung eines derartigen hervorragenden Ammonoxidationskatalysators.

Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril durch Ammonoxidation von Propylen oder Isobutylen ist bekannt. In letzter Zeit hat als Ersatz für ein derartiges Verfahren unter Verwendung von Propylen oder Isobutylen ein Verfahren Beachtung gefunden, bei dem Acrylnitril oder Methacrylnitril durch katalytische Gasphasen-Ammonoxidation von Propan oder Isobutan hergestellt werden, d. h. durch eine katalytische Gasphasenreaktion von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff.

Bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan entspricht die molare Menge des umgesetzten Ammoniaks stöchiometrisch der molaren Menge des umgesetzten Propans oder Isobutans, d. h. das Molverhältnis des umgesetzten Ammoniaks zum umgesetzten Propan oder Isobutan hat stöchiometrisch den Wert 1. Jedoch wird im allgemeinen im Verlauf der Ammonoxidation das Ammoniak, das einen der gasförmigen Einsatzmaterialien für die Ammonoxidation darstellt, nicht nur in Nebenprodukte (wie Acetonitril und Cyanwasserstoffsäure) umgewandelt, sondern es werden auch die erwünschten Produkte Acrylnitril oder Methacrylnitril durch Oxidation unter Bildung von Stickstoff zerstört (vgl. Applied Catalysis A General, Bd. 157 (1997), S. 143-172). Dies bedeutet, daß die herkömmlichen Katalysatoren zur Verwendung bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan eine Schwierigkeit insofern mit sich bringen, als während der Ammonoxidation die Umwandlung von Ammoniak zu Nebenprodukten und die Zersetzung von Ammoniak zu Stickstoff in großem Umfang erfolgen, was zu einer Verringerung der Ausbeute an Acrylnitril oder Methacrylnitril führt, und zwar nicht nur in bezug auf die auf Propan oder Isobutan bezogene Ausbeute, sondern auch in bezug auf die auf Ammoniak bezogene Ausbeute (nachstehend wird die Ausbeute an Acrylnitril oder Methacrylnitril, die auf das eingespeiste Propan oder Isobutan bezogen ist, häufig als Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan- oder Isobutan-Basis" bezeichnet, während die auf das eingespeiste Ammoniak bezogene Ausbeute an Acrylnitril oder Methacrylnitril häufig als Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakkbasis" bezeichnet wird).

Die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan- oder Isobutan-Basis kann durch ein Verfahren gesteigert werden, bei dem das als Einsatzmaterial verwendete Ammoniak in einer Menge eingespeist wird, die größer als die molare Menge des eingespeisten Propans oder Isobutans ist, d. h. das Molverhältnis des eingespeisten Ammoniaks zum eingespeisten Propan oder Isobutan wird auf mehr als 1 angehoben. Es braucht jedoch nicht erwähnt zu werden, daß bei diesem Verfahren, bei dem einfach Ammoniak im Überschuß eingespeist wird, die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakkbasis weiter abnimmt, d. h. daß die Verwertung des als Einsatzmaterial verwendeten Ammoniaks weiter sinkt. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß die Kosten für Ammoniak im allgemeinen gleich hoch wie die Kosten für Propan oder Isobutan sind. Wird daher die Menge des eingespeisten Ammoniaks bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan erhöht, so steigen die Gesamtkosten zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril durch Ammonoxidation in nachteilhafter Weise.

Wenn andererseits die Menge des eingespeisten Ammoniaks verringert wird, kann die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakkbasis gesteigert werden. Jedoch besteht bei herkömmlichen Katalysatoren eine Schwierigkeit insofern, als eine Verringerung der Menge des eingespeisten Ammoniaks unvermeidlicherweise eine starke Abnahme der Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan- oder Isobutanbasis verursacht. Dies bedeutet, daß herkömmlicherweise die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakkbasis nicht erhöht werden kann, ohne daß eine starke Abnahme der Ausbeute auf Propan- oder Isobutanbasis hervorgerufen wird.

Um somit in wirksamer und wirtschaftlicher Weise Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation herzustellen, ist es sehr vorteilhaft, wenn die Umwandlung von Ammoniak zu Nebenprodukten und die Zersetzung von Ammoniak zu Stickstoff während der Ammonoxidation möglichst weitgehend unterdrückt werden, um dadurch die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakkbasis zu erhöhen, ohne eine Einbuße der Ausbeute auf Propan- oder Isobutanbasis hinnehmen zu müssen.

In bezug auf Katalysatoren und Verfahren zu ihrer Verwendung bei der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan wurde eine Reihe von Vorschlägen gemacht.

Beispielsweise sind als Katalysatoren zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril durch Ammonoxidation von Propan oder Isobutan Oxidkatalysatoren mit einem Gehalt an Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur bekannt. Derartige Oxidkatalysatoren sind in US-5 049 692, US-5 231 214, US-5 472 925, JP-A-7-144132, JP-A-8-57319 und JP-A-8-141401 beschrieben.

Ferner beschreibt EP-A-767 164-A1 einen Oxidkatalysator mit einem Gehalt an Molybdän, Vanadium, Antimon und X, wobei X mindestens ein Element aus der Gruppe Niob, Tantal, Wolfram, Titan, Zirkonium, Chrom, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Bor, Indium, Cer, Alkalimetalle und Erdalkalimetalle bedeutet.

Unter den vorerwähnten Druckschriften beschreiben US-5 049 692, JP-A-7-144132, JP-A-8-57319 und JP-A-8-141401 ebenfalls Oxidkatalysatoren, die neben Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur weitere Typen von Elementen enthalten. Jedoch findet sich in keiner dieser Druckschriften ein Ausführungsbeispiel, in dem eine Ammonoxidation von Propan oder Isobutan unter Verwendung derartiger Oxidkatalysatoren, die neben Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur

DE 198 47 656 A 1

weitere Typen von Elementen enthalten, durchgeführt wird.

Ferner beschreibt US-5 231 214 einen Oxidkatalysator mit einem Gehalt an Molybdän, Vanadium, Niob, Tellur und mindestens einem Element aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Aluminium, Gallium, Thallium, Indium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Tantal, Chrom, Mangan, Wolframi, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Zink, Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Wismuth, Lanthan und Cer. Jedoch werden in den gemäß den Ausführungsbeispielen dieser Druckschrift hergestellten Katalysatoren unter den vorerwähnten von Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur abweichenden Elementen nur Mangan, Nickel, Magnesium, Eisen, Zinn, Kobalt, Aluminium, Calcium, Barium, Antimon, Wismuth, Zink, Tantal, Wolframi, Chrom, Titan und Palladium verwendet.

Die in sämtlichen vorstehenden Druckschriften beschriebenen Oxidkatalysatoren sind nicht nur insofern nachteilig, als ein zufriedenstellender Grad der Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan- oder Isobutanbasis nicht erreicht werden kann, sondern auch insolern, als die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakbasis nicht zufriedenstellend ist.

Andererseits beschreibt US-5 472 925 zwei Typen von Katalysatoren. Speziell bei einem Katalysatortyp handelt es sich um einen Oxidkatalysator (nachstehend häufig als "Katalysator (A)" bezeichnet), der ein Verbundoxid mit einem Gehalt an Molybdän, Vanadium, Tellur und X umfaßt (wobei X mindestens ein aus folgender Gruppe ausgewähltes Element bedeutet: Niob, Tantal, Wolframi, Titan, Aluminium, Zirkonium, Chrom, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Antimon, Wismuth, Bor und Cer). Beim weiteren Katalysatortyp handelt es sich um einen Oxidkatalysator (nachstehend häufig als "Katalysator (B)" bezeichnet), der durch ein Verfahren erhalten wird, bei dem eine Verbindung mit einem Gehalt an mindestens einem Element aus der Gruppe Antimon, Wismuth, Cer, Bor, Mangan, Chrom, Gallium, Germanium, Yttrium und Blei zu dem vorstehenden Verbundoxid von Katalysator (A) gegeben und danach vermischt wird.

In dieser Druckschrift findet sich eine Beschreibung der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan unter Verwendung eines Oxidkatalysators mit einem Gehalt an Molybdän, Vanadium, Niob und Tellur als der vorerwähnte Katalysator (A). Beträgt gemäß diesem Stand der Technik das Molverhältnis des eingespeisten Ammoniaks zum eingespeisten Propan oder Isobutan (nachstehend häufig als "[Ammoniak:Propan- oder Isobutan]-Molverhältnis" bezeichnet) 1 oder weniger, so ergibt sich eine Verbesserung der Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakbasis. Jedoch ist diese Technik nicht nur insofern nachteilig, als die Verbesserung der Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakbasis unbefriedigend ist, sondern auch insolern, als die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan- oder Isobutanbasis deutlich sinkt, wenn das [Ammoniak : Propan- oder Isobutan]-Molverhältnis 1 oder weniger beträgt.

Die vorstehende Druckschrift enthält auch Ausführungen über die Ammonoxidation von Propan oder Isobutan, wobei als der vorerwähnte Katalysator (B) ein Katalysator verwendet wird, der ein Gemisch aus Diantimontetraoxid (Sb_2O_4) und ein Verbundoxid mit einem Gehalt an Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob umfaßt. Bei einigen dieser Ammonoxidationsreaktionen wird selbst dann, wenn das [Ammoniak : Propan- oder Isobutan]-Molverhältnis 1 oder weniger beträgt, die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan oder Isobutanbasis verbessert. Bei einigen dieser Ammonoxidationen kommt es bei einem [Ammoniak : Propan- oder Isobutan]-Molverhältnis von 1 oder weniger zwar zu einer Senkung der Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan oder Isobutanbasis, während aber die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakbasis erheblich verbessert wird.

Jedoch ist dieser Stand der Technik insofern nachteilig, als zur Herstellung des vorerwähnten Katalysators (B) die Anwendung eines komplizierten und mühevollen Herstellungsverfahrens erforderlich ist. Insbesondere umfaßt das Verfahren zur Katalysatorherstellung folgende Maßnahmen: Herstellung eines Verbundoxids mit einem Gehalt an Molybdän, Vanadium, Tellur und Niob; Verformung des hergestellten Verbundoxids zu einer Tablette; Pulverisieren und Sieben der erhaltenen Tablette, um ein teilchenförmiges Verbundoxid zu erhalten; Calcinieren des erhaltenen teilchenförmigen Verbundoxids unter einem Strom von Stickstoffgas; Zerkleinern des erhaltenen calcinierten, teilchenförmigen Verbundoxids mit einem Mörser, um ein zerkleinertes Verbundoxid zu erhalten; Zugeben von Diantimontetraoxid (Sb_2O_4) zum zerkleinerten Verbundoxid, um ein Gemisch herzustellen; Formgebung des erhaltenen Gemisches zu einer Tablette; Pulverisieren und Sieben der erhaltenen Tablette, um dadurch einen teilchenförmigen Katalysatorvorläufer zu erhalten; und Calcinieren des erhaltenen Katalysatorvorläufers unter einem Strom von Stickstoffgas, um dadurch den Katalysator (B) zu erhalten. Somit ist dieser Katalysator (B), der ein aufwendiges Herstellungsverfahren nötig macht, aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten nachteilig.

Somit bestand ein starkes Bedürfnis zur Entwicklung eines verbesserten Ammonoxidationskatalysators, der nicht nur insofern vorteilhaft ist, als die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakbasis ohne Einbuße der Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan oder Isobutanbasis stark erhöht werden kann, sondern auch insofern, als sich der Katalysator leicht herstellen läßt und deshalb unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten von Vorteil ist.

Bei dieser Sachlage haben die Erfinder umfangreiche und eingehende Untersuchungen im Hinblick auf die Entwicklung eines verbesserten Katalysators zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase durchgeführt, wobei der Katalysator leicht herstellbar sein soll und auch den großen Vorteil mit sich bringen soll, daß die Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakbasis ohne Einbuße der Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan- oder Isobutanbasis erhöht werden kann, was bedeutet, daß in vorteilhafter Weise gleichzeitig eine wirksame Verwertung sowohl des Ammoniak-Einsatzmaterials als auch des Propan oder Isobutan-Einsatzmaterials erreicht werden kann. Dahei wurde überraschenderweise festgestellt, daß sich die vorstehende Aufgabe mit einem Ammonoxidationskatalysator lösen läßt, der ein Verbundoxid umfaßt, das folgende Bestandteile in bestimmten Atomverhältnissen enthält: Molybdän; Vanadium; Niob; mindestens ein Element aus der Gruppe Tellur und Antimon; und mindestens ein Element aus der Gruppe Ytterbium, Dysprosium, Erbium, Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und Scandium. Auf der Basis dieses Bes�uds wurde die Erfindung fertiggestellt.

Denizufolge ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase bereitzustellen, der sich leicht herstellen läßt und den großen Vorteil mit sich bringt, daß die Acrylnitril- oder Methacry-

nitril-Ausbeute auf Ammoniakbasis ohne Einbuße der Acrylnitril- oder Methacrylnitril-Ausbeute auf Propan- oder Isobutanbasis erhöht werden kann, was insofern vorteilhaft ist, als gleichzeitig eine wirksame Verwertung des Ammoniak-Einsatzmaterials als auch des Propan- oder Isobutan-Einsatzmaterials erreicht wird.

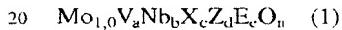
Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation unter Verwendung eines derartigen hervorragenden Katalysators:

Diese und weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der folgenden ausführlichen Beschreibung in Verbindung mit der Zeichnung und den Ansprüchen.

In der Zeichnung zeigt Fig. 1 ein Diagramm zur Erläuterung der Beziehung zwischen der Acrylnitril-Ausbeute auf Propanbasis $[Y(C_3)] (\%)$ und der Acrylnitril-Ausbeute auf Ammoniakbasis $[Y(NH_3)] (\%)$ bei den Ammonoxidationsreaktionen von Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel 1. Die Bezugszeichen A, B und C bedeuten Punkte, die durch Auftragen der $Y(NH_3)$ -Werte (Ordinate) gegen die $Y(C_3)$ -Werte (Abszisse) bei den in Beispiel 1 durchgeföhrten Ammonoxidationsreaktionen erhalten wurden.

Die Bezugszeichen A', B' und C' bedeuten Punkte, die durch Auftragen der $Y(NH_3)$ -Werte (Ordinate) gegen die $Y(C_3)$ -Werte (Abszisse) bei den in Vergleichsbeispiel 1 durchgeföhrten Ammonoxidationsreaktionen erhalten wurden.

Genäß einem Aspekt wird ein Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase bereitgestellt, wobei der Katalysator ein Verbundoxid der folgenden Formel (1) umfaßt:



worin:

X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;

Z mindestens ein aus der Gruppe Ytterbium, Dysprosium und Erbium ausgewähltes Element bedeutet;

E mindestens ein aus der Gruppe Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und Scandium ausgewähltes Element bedeutet; und

a, b, c, d, e und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, Niob, X, Z, E und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten, wobei

$$0,1 \leq a \leq 1,0;$$

$$0,01 \leq b \leq 1,0;$$

$$0,01 \leq c \leq 1,0;$$

$$0 \leq d \leq 0,1;$$

$$0 \leq e \leq 0,1;$$

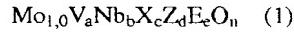
$$0,001 \leq d + e \leq 0,1; \text{ und}$$

n eine durch die Valenzfordernisse der übrigen, im Verbundoxid der Formel (1) vorhandenen Elemente festgelegte Zahl bedeutet.

Genäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril bereitgestellt, das die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des vorstehend definierten Katalysators umfaßt.

Zum leichteren Verständnis der Erfindung werden nachstehend wesentliche Merkmale und verschiedene bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung aufgeführt.

1. Ein Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase, der ein Verbundoxid der folgenden Formel (1) umfaßt:



worin:

X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;

Z mindestens ein aus der Gruppe Ytterbium, Dysprosium und Erbium ausgewähltes Element bedeutet;

E mindestens ein aus der Gruppe Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und Scandium ausgewähltes Element bedeutet; und

a, b, c, d, e und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, Niob, X, Z, E und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten, wobei

$$0,1 \leq a \leq 1,0;$$

$$0,01 \leq b \leq 1,0;$$

$$0,01 \leq c \leq 1,0;$$

$$0 \leq d \leq 0,1;$$

$$0 \leq e \leq 0,1;$$

$$0,001 \leq d + e \leq 0,1; \text{ und}$$

n eine durch die Valenzfordernisse der übrigen, im Verbundoxid der Formel (1) vorhandenen Elemente festgelegte Zahl bedeutet.

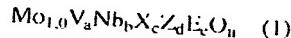
2. Katalysator nach dem vorstehenden Punkt 1, wobei X in der Formel (1) Tellur bedeutet.

3. Katalysator nach den vorstehenden Punkten 1 oder 2, wobei d in der Formel (1) die folgende Beziehung erfüllt:

$$0,001 \leq d \leq 0,1.$$

DE 198 47 656 A 1

4. Katalysator nach einem der vorstehenden Punkte 1 bis 3, wobei Z in der Formel (1) Ytterbium bedeutet.
 5. Katalysator nach einem der vorstehenden Punkte 1 bis 4, der ferner einen Siliciumdioxidträger, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist, umfaßt, wobei der als SiO_2 angegebene Siliciumdioxidträger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers, vorhanden ist.
 6. Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril, das die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart eines Ammonoxidationskatalysators umfaßt, wobei der Katalysator ein Verbundoxid der folgenden Formel (1) umfaßt:



worin:

X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;
 Z mindestens ein aus der Gruppe Ytterbium, Dysprosium und Erbium ausgewähltes Element bedeutet;
 E mindestens ein aus der Gruppe Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und Scandium ausgewähltes Element bedeutet; und
 a, b, c, d, e und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, Niob, X, Z, E und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten, wobei

$$0.1 \leq a \leq 1.0;$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0;$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0;$$

$$0 \leq d \leq 0.1;$$

$$0 \leq e \leq 0.1;$$

$$0.001 \leq d + e \leq 0.1; \text{ und}$$

n eine durch die Valenzerfordernisse der übrigen, im Verbundoxid der Formel (1) vorhandenen Elemente festgelegte Zahl bedeutet.

7. Verfahren nach dem vorstehenden Punkt 6, wobei X in der Formel (1) Tellur bedeutet.

8. Verfahren nach den vorstehenden Punkten 6 oder 7, wobei d in der Formel (1) die folgende Beziehung erfüllt:

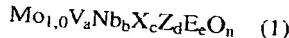
$$0.001 \leq d \leq 0.1.$$

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte 6 bis 8, wobei Z in der Formel (1) Ytterbium bedeutet.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Punkte 6 bis 9, wobei der Katalysator ferner einen Siliciumdioxidträger, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist, umfaßt, wobei der als SiO_2 angegebene Siliciumdioxidträger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers, vorhanden ist.

Nachstehend wird die Erfindung ausführlich beschrieben.

Der erfundengemäß Ammonoxidationskatalysator weist ein charakteristisches Merkmal insoweit auf, als er ein Verbundoxid der folgenden Formel (1) umfaßt:



worin:

X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;
 Z mindestens ein aus der Gruppe Ytterbium, Dysprosium und Erbium ausgewähltes Element bedeutet;
 E mindestens ein aus der Gruppe Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und Scandium ausgewähltes Element bedeutet; und
 a, b, c, d, e und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, Niob, X, Z, E und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten, wobei

$$0.1 \leq a \leq 1.0, \text{ vorzugsweise } 0.2 \leq a \leq 0.6;$$

$$0.01 \leq b \leq 1.0, \text{ vorzugsweise } 0.05 \leq b \leq 0.5;$$

$$0.01 \leq c \leq 1.0; \text{ vorzugsweise } 0.05 \leq c \leq 0.5;$$

$$0 \leq d \leq 0.1; \text{ vorzugsweise } 0.001 \leq d \leq 0.1, \text{ ganz besonders } 0.005 \leq d \leq 0.05;$$

$$0 \leq e \leq 0.1; \text{ vorzugsweise } 0.001 \leq e \leq 0.1, \text{ ganz besonders } 0.005 \leq e \leq 0.05;$$

$$0.001 \leq d + e \leq 0.1, \text{ vorzugsweise } 0.005 \leq d + e \leq 0.05; \text{ und}$$

n eine durch die Valenzerfordernisse der übrigen vorhandenen Elementen festgelegte Zahl bedeutet.

Im erfundengemäßen Ammonoxidationskatalysator ist es bevorzugt, daß X in der Formel (1) Tellur und Z Ytterbium bedeuten.

Der erfundengemäß Ammonoxidationskatalysator kann ferner einen Siliciumdioxidträger umfassen, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist. Wenn der erfundengemäß Katalysator in einer auf Siliciumdioxid als Träger aufgebrachten Form vorliegt, weist der Katalysator eine hohe mechanische Festigkeit auf, so daß er in vorteilhafter Weise für die Ammonoxidation in einem Wirbelschichtreaktor verwendet werden kann. Der Siliciumdioxidträger liegt vorzugsweise in einer als SiO_2 angegebenen Menge von 20 bis 60 Gew.-% und vorzugsweise von 20 bis 40 Gew.-% vor, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers.

Der erfundengemäß Katalysator kann ferner gegebenenfalls als Bestandteil (Q) mindestens ein Element enthalten, das sich von den vorerwähnten Elementbestandteilen des erfundengemäß Katalysators unterscheidet. Beispielsweise kann der erfundengemäß Katalysator zusätzlich als fakultativen Elementbestandteil Q mindestens ein Element aus folgender Gruppe enthalten: Wolfram, Chrom, Tantal, Titan, Zirkonium, Hafnium, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthe-

nium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Silber, Zink, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Wismuth und Erdalkalimetalle. Wenn der erfundungsgemäße Katalysator den fakultativen Elementbestandteil Q enthält, ist es bevorzugt, daß der Anteil von Q, angegeben als Atomverhältnis des Elementbestandteils Q zu Molybdän, 0,1 oder weniger beträgt.

5 Im Hinblick auf die Quelle für die einzelnen Elementbestandteile für den erfundungsgemäßen Ammonoxidationskatalysator gibt es keine speziellen Beschränkungen. Zu repräsentativen Beispielen für Quellen der Elementbestandteile des erfundungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators gehören: Ammoniumheptamolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ als Quelle für Molybdän; Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) als Quelle für Vanadium; eine Niobsäure, ein anorganisches Salz von Niob oder ein organisches Salz von Niob als Niobquelle; Tellursäure (H_6TeO_6) als Quelle für Tellur (Elementbestandteil X) und Diantimontrioxid (Sb_2O_3) als Quelle für Antimon (Elementbestandteil X).

10 Was die Quelle für Niob betrifft, ist die Verwendung von Niobsäure bevorzugt. Der Ausdruck "Niobsäure" bedeutet eine hydratisierte Verbindung der Formel $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, die auch als "Niobhydroxid" oder "Nioboxidhydrat" bekannt ist. Besonders bevorzugt ist die Verwendung einer niobhaltigen wäßrigen Lösung gemäß der EP-Anmeldung 98 114 580,8, die Wasser umfaßt, in der eine Dicarbonsäure, eine Niobverbindung und gegebenenfalls Ammoniak gelöst sind.

15 15 wobei das Molverhältnis Dicarbonsäure/Niob 1 bis 4 und das Molverhältnis Ammoniak/Niob 0 bis 2 betragen. Beispiele für Quellen des Elementbestandteils Z (d. h. Ytterbium, Dysprosium und/oder Erbium) und für den Elementbestandteil E (d. h. Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und/oder Scandium) sind Salze mit organischen Säuren, Nitrate und Halogenide der Elemente. Darunter werden Acetate und Nitrate der Elemente bevorzugt.

20 Beispiele für Quellen der fakultativen Elementbestandteile Q sind Nitrate, Oxalate, Acetate, Hydroxide, Oxide, Ammoniumsalze und Carbonate der Elemente.

Der erfundungsgemäße Ammonoxidationskatalysator kann nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise läßt sich der Katalysator nach einem Verfahren herstellen, das folgende Stufen umfaßt: (1) Herstellung eines Ausgangsmaterialgemisches (beispielsweise eine Aufschlämmung der Ausgangsmaterialien), (2) Trocknen des in der vorstehenden Stufe (1) erhaltenen Ausgangsmaterialgemisches unter Bildung eines getrockneten Katalysatorvorläufers und (3) Calcinieren des in der vorstehenden Stufe (2) erhaltenen getrockneten Katalysatorvorläufers.

Nachstehend finden sich Erläuterungen bezüglich einer bevorzugten Ausführungsform des vorerwähnten Verfahrens zur Herstellung des erfundungsgemäßen Ammonoxidationskatalysators, wobei das Verfahren die vorstehenden Stufen (1), (2) und (3) umfaßt.

30 In der Stufe (1) wird ein Ausgangsmaterialgemisch hergestellt.

Zunächst wird ein wäßriges Gemisch durch Lösen von Ammoniumheptamolybdat, Ammoniummetavanadat und Tellursäure in Wasser hergestellt (dieses wäßrige Gemisch wird als "Gemisch A" bezeichnet).

35 Alternativ wird dann, wenn Antimon als ein Elementbestandteil verwendet wird, zunächst ein wäßriges Gemisch nach einem Verfahren hergestellt, bei dem ein Diantimontrioxidpulver in einer wäßrigen Lösung von Ammoniummetavanadat dispergiert wird und die erhaltene Dispersion unter Rückflußbedingungen unter Bildung einer Aufschlämmung erwärmt wird. Anschließend werden Ammoniumheptamolybdat und gegebenenfalls Tellursäure zu der erhaltenen Lösung oder Aufschlämmung gegeben, wodurch man ein wäßriges Gemisch erhält (dieses wäßrige Gemisch wird als "Gemisch A'" bezeichnet).

Andererseits werden Oxalsäure und Niobsäure in Wasser unter Erwärmen und Rühren gelöst, wodurch man ein wäßriges Gemisch erhält (dieses wäßrige Gemisch wird als "Gemisch B" bezeichnet).

40 Eine Quelle für den Elementbestandteil Z und/oder für den Elementbestandteil E des Verbundoxids, wie Ytterbiumacetat, wird in Wasser unter Bildung eines wäßrigen Gemisches gelöst (dieses wäßrige Gemisch wird als "Gemisch C" bezeichnet).

45 Wenn ferner der erfundungsgemäße Ammonoxidationskatalysator den vorerwähnten fakultativen Elementbestandteil Q enthält, wird ein Nitrat, Oxalat, Acetat, Hydroxid, Oxid, Ammoniumsalz, Carbonat oder dergl. des fakultativen Elementbestandteils Q in Wasser gelöst, wodurch man ein wäßriges Gemisch erhält (dieses wäßrige Gemisch wird als "Gemisch D" bezeichnet).

Zu dem Gemisch A oder A' werden nacheinander das Gemisch B, das Gemisch C und gegebenenfalls das Gemisch D gegeben, wodurch man ein Ausgangsmaterialgemisch erhält.

50 Wenn der erfundungsgemäße Ammonoxidationskatalysator zusätzlich einen Siliciumdioxidträger mit dem darauf aufgebrachten Verbundoxid umfaßt, wird das Ausgangsmaterialgemisch so hergestellt, daß es zusätzlich ein Siliciumdioxidsol enthält. Die Zugabe des Siliciumdioxidsols kann zu einem beliebigen Zeitpunkt während des vorstehenden Herstellungsverfahrens für das Ausgangsmaterialgemisch erfolgen, wobei dieser Herstellungsverlauf die Herstellung des Gemisches A oder A' und der Gemische B und C und gegebenenfalls des Gemisches D sowie das Zusammensetzen dieser Gemische A oder A' und der Gemische B und C und gegebenenfalls des Gemisches D umfaßt.

55 Das auf diese Weise erhaltene Ausgangsmaterialgemisch kann in Form einer Lösung oder einer Aufschlämmung vorliegen. Jedoch wird das Ausgangsmaterialgemisch im allgemeinen in Form einer Aufschlämmung erhalten.

In der Stufe (2) wird das in der vorstehenden Stufe (1) erhaltene Ausgangsmaterialgemisch einer Sprührocknung unterworfen. Die Sprührocknung des Ausgangsmaterialgemisches kann im allgemeinen durch ein Zentrifugationsverfahren, ein zweistufiges Strömungsdüsenvorlaufer oder ein Hochdruck-Düsenvorlaufer durchgeführt werden, wodurch man einen getrockneten, teilchenförmigen Katalysatorvorläufer erhält. In diesem Fall ist es bevorzugt, Luft, die durch Wasserdampf, eine elektrische Heizvorrichtung oder dergl. erwärmt worden ist, als Heizquelle für die Trocknung zu verwenden.

Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Sprührocknungsvorrichtung am Einlaß des Trocknerabschnitts 150 bis 65 300°C.

60 In der Stufe (3) wird der in der vorstehenden Stufe (2) erhaltene getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorläufer unter Bildung eines Katalysators calciniert. Der getrocknete, teilchenförmige Katalysatorvorläufer wird in einer Atmosphäre eines Inertgases, wie Stickstoffgas, Argon oder Heliumgas, das im wesentlichen frei von Sauerstoff ist, vor-

DE 198 47 656 A 1

zugsweise in einem Strom eines Inertgases, bei Temperaturen von 500 bis 700°C und vorzugsweise von 550 bis 650°C für 0,5 bis 20 Stunden und vorzugsweise von 1 bis 8 Stunden calciniert.

Für die Calcinierung kann man einen Ofen, z. B. einen Drehofen, einen Tunnelofen, einen Muffelofen oder einen Wirbelschichtofen verwenden. Die Calcinierung des Katalysators kann wiederholt durchgeführt werden.

Vor der Calcinierung in Stufe (3) kann der getrocknete Katalysatorvöläusser einer Vorcalcinerung unterworfen werden. Dies bedeutet, daß vor der Calcinierung in der Stufe (3) der in der vorschenden Stufe (2) erhaltene getrocknete Katalysatorvöläusser in einer Atmosphäre von Luft oder in einem Luftsstrom bei 200 bis 400°C für 1 bis 5 Stunden vorcalciniert werden kann.

Acrylnitril oder Methacrylnitril lassen sich durch Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des erfundungsgemäßen Katalysators herstellen. Demgemäß wird, wie vorstehend erwähnt, gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril bereitgestellt, das die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart des vorstehend definierten Katalysators umfaßt.

Propan oder Isobutan und Ammoniak, die im erfundungsgemäßen Verfahren verwendet werden, müssen keine sehr hohe Reinheit aufweisen, vielmehr kann es sich um handelsübliche Qualitäten handeln.

Zu Beispielen für Quellen für molekularen Sauerstoff gehören Luft, sauerstoffreiche Luft und reiner Sauerstoff. Kerner kann eine Quelle für molekularen Sauerstoff mit Helium, Argon, Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf oder dergl. verdünnt werden.

Im erfundungsgemäßen Verfahren liegt das Molverhältnis von Ammoniak zu Propan oder Isobutan, die für die Ammonoxidation verwendet werden, im allgemeinen im Bereich von 0,3 bis 1,5 und vorzugsweise von 0,8 bis 1,0. Durch Verwendung des erfundungsgemäßen Katalysators kann die Ammonoxidation von Propan oder Isobutan unter Bedingungen durchgeführt werden, bei denen das Molverhältnis von Ammoniak zu Propan oder Isobutan einen niedrigen Wert aufweist, verglichen mit dem Wert, der im Fall eines Verfahrens unter Verwendung des herkömmlichen Ammonoxidationskatalysators erforderlich ist.

Das Molverhältnis von molekularem Sauerstoff zu Propan oder Isobutan, die für die Ammonoxidation verwendet werden, kann im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 6 und vorzugsweise von 0,5 bis 4 liegen.

Im erfundungsgemäßen Verfahren liegt die Ammonoxidationstemperatur im allgemeinen im Bereich von 350 bis 500°C und vorzugsweise von 380 bis 470°C.

Im erfundungsgemäßen Verfahren liegt der Ammonoxidationsdruck im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 5 atm und vorzugsweise von Atmosphärendruck bis 3 atm.

Die Kontaktzeit zwischen den gasförmigen Einsatzmaterialien und dem Katalysator liegt im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 sec · g/cm³ und vorzugsweise von 0,5 bis 5 sec · g/cm³. Im erfundungsgemäßen Verfahren wird die Kontaktzeit während der Ammonoxidation von Propan oder Isobutan gemäß folgender Formel festgelegt:

$$\text{Kontaktzeit (sec} \cdot \text{g/cm}^3\text{)} = (\text{W/F}) \times \frac{273}{(273+T)}$$

worin:

W das Gewicht (g) des im Reaktor enthaltenen Katalysators bedeutet;

F die Strömungsgeschwindigkeit (Ncm³/sec) der gasförmigen Einsatzmaterialien bedeutet [Ncm³ bedeutet die gemessenen cm³ unter normalen Temperatur- und Druckbedingungen (0°C, 1 atm)]; und T die Ammonoxidationstemperatur (°C) bedeutet.

Das erfundungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril durch Ammonoxidation von Propan oder Isobutan in der Gasphase läßt sich in einem herkömmlichen Reaktor durchführen, z. B. einem Festbettreaktor, einem Wirbelschichtreaktor oder einem Bewegtbettreaktor. Um die während der Ammonoxidation erzeugte Wärme leichter abführen zu können, wird ein Wirbelschichtreaktor bevorzugt.

Bei dem für das erfundungsgemäße Verfahren herangezogenen Reaktionsmodus kann es sich entweder um einen Modus mit einmaligem Durchgang oder um einen Rückleitungsmodus handeln.

Nachstehend wird die Erfindung ausführlich unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert, wobei diese jedoch nicht als Beschränkung des Schutzmfangs der Erfindung angesehen werden sollen.

In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen ist das Verhältnis des eingespeisten Ammoniaks zum eingespeisten Propan (nachstehend häufig als "Ammoniak/Propan-Molverhältnis" bezeichnet) (R) folgendermaßen definiert:

$$R = \frac{(\text{Mol eingespeistes Ammoniak})}{(\text{Mol eingespeistes Propan})}$$

Ferner sind die auf Propan bezogene Ausbeute [Y(C₃)] (%) von Acrylnitril und die auf Ammoniak bezogene Ausbeute [Y(NH₃)] (%) von Acrylnitril, die jeweils zur Bewertung der Ergebnisse der Ammonoxidation von Propan herangezogen werden, folgendermaßen definiert:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Auf Propan bezogene Ausbeute $[Y(C_3)] (\%)$ von Acrylnitril =

$$\frac{\text{(Mol gebildetes Acrylnitril)}}{\text{(Mol eingespeistes Propan)}} \times 100$$

Auf Ammoniak bezogene Ausbeute $[Y(NH_3)] (\%)$ von Acrylnitril =

$$\frac{\text{(Mol gebildetes Acrylnitril)}}{\text{(Mol eingespeistes Ammoniak)}} \times 100$$

Beispiel 1

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,6}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Yb_{0,01}O_n$ umfaßte, wurde auf die nachstehend angegebene Weise hergestellt.

374,12 g Ammoniumheptamolybdat $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$, 84,56 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) und 117,11 g Tellursäure (H_6TeO_6) wurden in 1700 g Wasser von etwa 60°C unter Röhren gelöst, wonach auf 30°C abgekühlt wurde. Man erhielt das Gemisch A-1 (entsprechend dem vorstehend beschriebenen Gemisch A).

51,11 g Niobsäure $(Nb_2O_5 \cdot nH_2O)$ (Nb_2O_5 -Gehalt: 76,6 Gew.-%) und 100,29 g Oxalsäure $(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$ wurden in 500 g Wasser von etwa 60°C unter Röhren gelöst, wonach auf etwa 30°C abgekühlt wurde. Man erhielt das Gemisch B-1 (entsprechend dem vorstehend beschriebenen Gemisch B).

8,89 g Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ wurden in 280 g Wasser von etwa 60°C unter Röhren gelöst, wonach auf etwa 30°C abgekühlt wurde. Man erhielt das Gemisch C-1 (entsprechend dem vorstehend beschriebenen Gemisch C).

Das vorstehend erhaltene Gemisch A-1 wurde nacheinander unter Röhren mit dem Gemisch B-1 und dem Gemisch C-1 versetzt, wodurch man ein Ausgangsmaterialgemisch erhielt.

Das erhaltene Ausgangsmaterialgemisch wurde unter Verwendung einer Sprühtrocknungsvorrichtung vom Zentrifugationstyp unter folgenden Bedingungen sprühgetrocknet: Einlaßtemperatur der Vorrichtung 240°C und Auslaßtemperatur der Vorrichtung 145°C. Man erhielt einen trockenen, kugelförmigen, teilchenförmigen Katalysatorvorläufer.

Der erhaltene Katalysatorvorläufer wurde 2 Stunden bei 275°C in Luftatmosphäre unter Bildung eines Oxiids vorcalciniert. 85 g des erhaltenen Oxiids wurden in ein Rohr aus rostfreiem Stahl (SUS gemäß japanischer Industrienorm) mit einem Innendurchmesser von 1 Zoll gefüllt und sodann 2 Stunden bei 600°C unter einem Stickstoffgasstrom mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 150 Ncm³/min calciniert. Man erhielt einen Katalysator.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden auf folgende Weise seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan durchgeführt.

1.0 g des erhaltenen Katalysators wurden in ein Festbett-Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm gefüllt. In diesem Reaktionsrohr, das den Katalysator enthielt, wurde eine Ammonoxidation von Propan unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Kontaktzeit zwischen dem Katalysator und dem gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch (d. h. gasförmiges Gemisch aus Propan, Ammoniak, molekularem Sauerstoff und Helium) 1,0 sec g/cm³ [Propan : Ammoniak : molekularer Sauerstoff : Helium]-Molverhältnis im gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch 1,0 : 1,2 : 2,8 : 12,0, (Ammoniak/Propan-Molverhältnis R = 1,2), Ammonoxidationstemperatur 440°C und atmosphärischer Druck als Ammonoxidationsdruck. Ein Teil des erhaltenen gasförmigen Reaktionsprodukts, das aus dem Reaktionsrohr ausströmte (wobei das Reaktionsprodukt aus dem -gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch mit einem Ammoniak/Propan-Molverhältnis R von 1,2 erhalten wurde), wurde zur Messung der auf Propan bezogenen Ausbeute $[Y(C_3)] (\%)$ von Acrylnitril und der auf Ammoniak bezogenen Ausbeute $[Y(NH_3)] (\%)$ von Acrylnitril analysiert.

Anschließend wurde die Zusammensetzung des gasförmigen Ausgangsmaterialgemisches so verändert, daß sich ein [Propan : Ammoniak : molekularer Sauerstoff : Helium]-Molverhältnis von 1,0 : 1,0 : 2,8 : 12,0 ergab (Ammoniak/Propan-Molverhältnis R = 1,0). Anschließend wurde eine Ammonoxidation von Propan unter den vorstehend erwähnten Bedingungen durchgeführt, mit der Ausnahme, daß das Ammoniak/Propan-Molverhältnis (R) 1,0 betrug. Ein Teil des erhaltenen gasförmigen Reaktionsprodukts, das aus dem Reaktionsrohr ausströmte (wobei das Reaktionsprodukt aus dem gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch mit einem Ammoniak/Propan-Molverhältnis R von 1,0 gewonnen wurde), wurde zur Messung der auf Propan bezogenen Ausbeute $[Y(C_3)] (\%)$ von Acrylnitril und der auf Ammoniak bezogenen Ausbeute $[Y(NH_3)] (\%)$ von Acrylnitril analysiert.

Anschließend wurde die Zusammensetzung des gasförmigen Ausgangsmaterialgemisches so verändert, daß sich ein [Propan : Ammoniak : molekularer Sauerstoff : Helium]-Molverhältnis von 1,0 : 0,8 : 2,8 : 12,0 (Ammoniak/Propan-Molverhältnis R = 0,8) ergab. Anschließend wurde eine Ammonoxidation von Propan unter den vorstehend erwähnten Bedingungen durchgeführt, mit der Ausnahme, daß das Ammoniak/Propan-Molverhältnis (R) 0,8 betrug. Ein Teil des erhaltenen gasförmigen Reaktionsprodukts, das aus dem Reaktionsrohr ausströmte (wobei das Reaktionsprodukt aus dem gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch mit einem Ammoniak/Propan-Molverhältnis R von 0,8 erhalten wurde), wurde

DE 198 47 656 A 1

zur Messung der auf Propan bezogenen Ausbeute $|Y(C_3)|$ (%) von Acrylnitril und der auf Ammoniak bezogenen Ausbeute $|Y(NH_3)|$ (%) von Acrylnitril analysiert.

Die Ergebnisse der vorstehenden Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 1

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}O_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ nicht verwendet wurde.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Beziehung zwischen $Y(C_3)$ und $Y(NH_3)$ in Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 ist in Fig. 1 dargestellt, wobei die $Y(NR_3)$ -Werte (Ordinate) gegen die $Y(C_3)$ -Werte (Abszisse) aufgetragen sind.

Beispiel 2

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Dy_{0,015}O_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 13,01 g Dysprosiumacetat $[Dy(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ anstelle von Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, daß die Zusammensetzung der gasförmigen Ausgangsmaterialgemische so verändert wurde, daß sich Ammoniak/Propan-Molverhältnisse (R) von 1,0 und 0,8 ergaben. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 3

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Er_{0,015}O_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 13,16 g Erbiumacetat $[Er(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ anstelle von Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 4

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Nd_{0,013}O_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 9,29 g Neodymacetat $[Nd(CH_3COO)_3 \cdot H_2O]$ anstelle von Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 5

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Sm_{0,013}O_n$ um-

DE 198 4 / 030 A 1

fäßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 10,94 g Samariumacetat $[Sm(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ anstelle von Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 6

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}La_{0,01}O_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 7,40 g Lanthanacetat $[La(CH_3COO)_3 \cdot nH_2O]$ (La_2O_3 -Gehalt 46,3 Gew.-%) anstelle von Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 7

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Pr_{0,01}O_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 8,20 g Praseodymacetat $[Pr(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O]$ anstelle von Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 8

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Eu_{0,012}O_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 9,68 g Europiumacetat $[Eu(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O]$ anstelle von Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 9

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Gd_{0,015}O_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 12,84 g Gadoliniumacetat $[Gd(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ anstelle von Ytterbiumacetat $[Yb(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

DE 198 47 656 A 1

Beispiel 10

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,14}\text{Te}_{0,24}\text{Tb}_{0,012}\text{O}_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 10,32 g Terbiiumacetat [$\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] anstelle von Ytterbiumacetat [$\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 11

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,14}\text{Te}_{0,24}\text{Ho}_{0,011}\text{O}_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 9,59 g Holmiumacetat [$\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] anstelle von Ytterbiumacetat [$\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 12

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,14}\text{Te}_{0,24}\text{Tm}_{0,012}\text{HO}_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 10,57 g Thuliumacetat [$\text{Tm}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] anstelle von Ytterbiumacetat [$\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 13

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,14}\text{Te}_{0,24}\text{Lu}_{0,013}\text{O}_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 11,12 g Lutetiumacetat [$\text{Lu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] anstelle von Ytterbiumacetat [$\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] verwendet wurden.

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 14

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,14}\text{Te}_{0,24}\text{Sc}_{0,005}\text{O}_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß 3,19 g Scandiumnitrat [$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] anstelle von Ytterbiumacetat [$\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 2

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

- 5 Ein Ammonoxidationskatalysator, der ein Verbundoxid der folgenden Formel $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,14}\text{Te}_{0,24}\text{Yb}_{0,20}\text{O}_n$ umfaßte, wurde im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß ein wässriges Gemisch, das durch Lösen von 177,86 g Yterbiumacetat in 360,0 g Wasser erhalten worden war, anstelle des Gemisches C-1, das durch Lösen von 8,89 g Yterbiumacetat [$\text{Yb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] in 280 g Wasser erhalten worden war, verwendet wurde.

10 Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 15

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

- 20 Ein Ammonoxidationskatalysator, der einen Siliciumdioxidträger mit einem darauf aufgebrachten Verbundoxid umfaßte, wurde auf die nachstehend beschriebene Weise hergestellt, wobei der Siliciumdioxidträger in einem als SiO_2 angegebenen Anteil von 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Verbundoxid und Siliciumdioxidträger vorhanden war und wobei das Verbundoxid die nachstehend angegebene Formel aufwies: $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,14}\text{Te}_{0,24}\text{Yb}_{0,015}\text{O}_n$.

- 25 521,60 g Ammoniumheptamolybdat [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], 117,90 g Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) und 163,28 g Tellursäure (H_6TeO_6) wurden in 2400 g Wasser von etwa 60°C unter Rühren gelöst, wonach auf etwa 30°C abgekühlt wurde. Man erhielt das Gemisch A-2 (entsprechend dem vorstehend beschriebenen Gemisch A).

- 71,26 g Niobsäure ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Nb_2O_5 -Gehalt: 76,6 Gew.-%) und 165,73 g Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wurden in 680 g Wasser von etwa 60°C unter Rühren gelöst, wonach auf etwa 30°C abgekühlt wurde. Man erhielt das Gemisch B-2 (entsprechend dem vorstehend beschriebenen Gemisch B).

- 30 18,99 g Yterbiumnitrat [$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] wurden in 50 g Wasser von etwa 60°C unter Rühren gelöst, wonach auf etwa 30°C abgekühlt wurde. Man erhielt das Gemisch C-2 (entsprechend dem vorstehend beschriebenen Gemisch C).

- Das vorstehend erhaltene Gemisch A-2 wurde nacheinander mit den Gemischen B-2 und C-2 sowie mit 1000 g Siliciumdioxidsol mit einem SiO_2 -Gehalt von 30 Gew.-% unter Rühren versetzt, wodurch man ein Ausgangsmaterialgemisch erhielt.

- 35 Das erhaltene Ausgangsmaterialgemisch wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 einer Sprühtrocknung, Präcalcination und Calcinierung unterzogen. Man erhielt einen Katalysator.

Ammonoxidation von Propan

- 40 Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan auf die nachstehend beschriebene Weise durchgeführt.

- 45 45,0 g des erhaltenen Katalysators wurden in ein Wirbelschicht-Reaktionsrohr aus Vycor-Glas mit einem Innendurchmesser von 25 mm gefüllt. Im Reaktionsrohr, das den Katalysator enthielt, wurde eine Ammonoxidation von Propan unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Kontaktzeit zwischen dem Katalysator und einem gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch (d. h. ein gasförmiges Gemisch aus Propan, Ammoniak, molekularem Sauerstoff und Helium) 3,0 sec · g/cm³, [Propan : Ammoniak : molekularer Sauerstoff : Helium]-Molverhältnis im gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch 1,0 : 1,0 : 2,8 : 12,0, (d. h. Ammoniak/Propan-Molverhältnis R = 1,0), Ammonoxidationstemperatur 440°C und atmosphärischer Druck als Ammonoxidationsdruck. Ein Teil des erhaltenen gasförmigen Reaktionsprodukts, das aus dem Reaktionsrohr ausströmte (wobei das Reaktionsprodukt aus dem gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch mit einem Ammoniak/Propan-Molverhältnis R von 1,0 erhalten wurde) wurde zur Messung der auf Propan bezogenen Ausbeute [$\text{Y}(\text{C}_3)$] (%) von Acrylnitril und der auf Ammoniak bezogenen Ausbeute [$\text{Y}(\text{NH}_3)$] (%) von Acrylnitril analysiert.

- 50 Anschließend wurde die Zusammensetzung des gasförmigen Ausgangsmaterialgemisches so verändert, daß sich ein [Propan : Ammoniak : molekularer Sauerstoff : Helium]-Molverhältnis von 1,0 : 0,8 : 2,8 : 12,0 (Ammoniak/Propan-Molverhältnis R = 0,8) ergab. Sodann wurde eine Ammonoxidationsreaktion von Propan im wesentlichen unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, mit der Ausnahme, daß das Ammoniak/Propan-Molverhältnis (R) 0,8 betrug. Ein Teil des erhaltenen gasförmigen Reaktionsprodukts, das aus dem Reaktionsrohr ausströmte (wobei das Reaktionsprodukt aus dem gasförmigen Ausgangsmaterialgemisch mit einem Ammoniak/Propan-Molverhältnis R von 0,8 erhalten wurde) wurde zur Messung der auf Propan bezogenen Ausbeute [$\text{Y}(\text{C}_3)$] (%) von Acrylnitril und der auf Ammoniak bezogenen Ausbeute [$\text{Y}(\text{NH}_3)$] (%) von Acrylnitril analysiert.

- 55 Die Ergebnisse der vorstehenden Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 3 aufgeführt.
- 60 Ein Ammonoxidationskatalysator, der einen Siliciumdioxidträger mit einem darauf aufgebrachten Verbundoxid umfaßt, wurde hergestellt, wobei der Siliciumdioxidträger in einem als SiO_2 angegebenen Anteil von 30 Gew.-%, bezogen

Die Ergebnisse der vorstehenden Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

- 65 Ein Ammonoxidationskatalysator, der einen Siliciumdioxidträger mit einem darauf aufgebrachten Verbundoxid umfaßt, wurde hergestellt, wobei der Siliciumdioxidträger in einem als SiO_2 angegebenen Anteil von 30 Gew.-%, bezogen

DE 198 47 656 A 1

auf das Gesamtgewicht aus dem Verbundoxid und dem Siliciumdioxidträger, vorhanden war, und wobei das Verbundoxid die folgende Formel aufwies: $Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}O_n$. Die Herstellung erfolgte im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15, mit der Ausnahme, daß Ytteriumnitrat $[Yb(NO_3)_3 \cdot 4H_2O]$ nicht verwendet wurde.

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 15 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

5

Beispiel 16

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der einen Siliciumdioxidträger mit einem darauf aufgebrachten Verbundoxid umfaßte, wurde hergestellt, wobei der Siliciumdioxidträger in einem als SiO_2 angegebenen Anteil von 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus dem Verbundoxid und dem Siliciumdioxidträger, vorhanden war, und wobei das Verbundoxid die folgende Formel aufwies:

$Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Yb_{0,02}O_n$. Die Herstellung erfolgte im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15, mit der Ausnahme, daß 25,32 g Ytteriumnitrat $[Yb(NO_3)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden (anstelle von 18,99 g).

15

20

Ammonoxidation von Propan

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 15 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

25

Beispiel 17

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

30

Ein Ammonoxidationskatalysator, der einen Siliciumdioxidträger mit einem darauf aufgebrachten Verbundoxid umfaßte, wurde hergestellt, wobei der Siliciumdioxidträger in einem als SiO_2 angegebenen Anteil von 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus dem Verbundoxid und dem Siliciumdioxidträger, vorhanden war, und wobei das Verbundoxid die folgende Formel aufwies:

$Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Dy_{0,015}O_n$. Die Herstellung erfolgte im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15, mit der Ausnahme, daß 19,32 g Dysprosiumnitrat $[Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ anstelle von Ytteriumnitrat $[Yb(NO_3)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

35

Ammonoxidation von Propan

40

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 15 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

45

Beispiel 18

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

50

Ein Ammonoxidationskatalysator, der einen Siliciumdioxidträger mit einem darauf aufgebrachten Verbundoxid umfaßte, wurde hergestellt, wobei der Siliciumdioxidträger in einem als SiO_2 angegebenen Anteil von 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus dem Verbundoxid und dem Siliciumdioxidträger, vorhanden war, und wobei das Verbundoxid die folgende Formel aufwies:

$Mo_{1,0}V_{0,34}Nb_{0,14}Te_{0,24}Er_{0,015}O_n$. Die Herstellung erfolgte im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15, mit der Ausnahme, daß 19,53 g Erbiumnitrat $[Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ anstelle von Ytteriumnitrat $[Yb(NO_3)_3 \cdot 4H_2O]$ verwendet wurden.

55

Ammonoxidation von Propan

60

Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 15 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

65

Beispiel 19

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

65

Ein Ammonoxidationskatalysator, der einen Siliciumdioxidträger mit einem darauf aufgebrachten Verbundoxid um-

faßte, wurde hergestellt, wobei der Siliciumdioxidträger in einem als SiO_2 angegebenen Anteil von 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus dem Verbundoxid und dem Siliciumdioxidträger, vorhanden war, und wobei das Verbundoxid die folgende Formel aufwies:

$\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,14}\text{Te}_{0,24}\text{Nd}_{0,015}\text{O}_n$. Die Herstellung erfolgte im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15, mit der Ausnahme, daß 19.31 g Neodymnitrat [$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] anstelle von Ytterbiumnitrat [$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

- 10 Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 15 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 20

Herstellung eines Ammonoxidationskatalysators

Ein Ammonoxidationskatalysator, der einen Siliciumdioxidträger mit einem darauf aufgebrachten Verbundoxid umfaßte, wurde hergestellt, wobei der Siliciumdioxidträger in einem als SiO_2 angegebenen Anteil von 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus dem Verbundoxid und dem Siliciumdioxidträger, vorhanden war, und wobei das Verbundoxid die folgende Formel aufwies:

$\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,14}\text{Te}_{0,24}\text{Sm}_{0,015}\text{O}_n$. Die Herstellung erfolgte im wesentlichen auf die gleiche Weise wie in Beispiel 15, mit der Ausnahme, daß 19.58 g Samariumnitrat [$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] anstelle von Ytterbiumnitrat [$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] verwendet wurden.

Ammonoxidation von Propan

- Unter Verwendung des vorstehend erhaltenen Katalysators wurden seriell Ammonoxidationsreaktionen von Propan unter im wesentlichen den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 15 durchgeführt. Die Ergebnisse der Ammonoxidationsreaktionen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

	Zusammensetzung des Ammonoxidationskatalysators	$R^{1)} = 1,2$		$R = 1,0$		$R = 0,8$	
		$\gamma(C_3)^{2)}$	$\gamma(NH_3)^{3)}$	$\gamma(C_3)$	$\gamma(NH_3)$	$\gamma(C_3)$	$\gamma(NH_3)$
Bsp. 1	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} T _{0,24} O _{0,010} O _n	57,1	47,6	56,8	56,8	56,3	70,4
Vergl.-bsp. 1	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} T _{0,24} O _n	55,3	46,1	54,3	54,3	51,6	64,5

Anmerkung: Reaktionsbedingungen für die Ammonoxidation unter Verwendung eines Festbettreaktors (Innendurchmesser 10 mm) in Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1:
Temperatur = 440 °C; Druck = atmosphärischer Druck; Kontaktzeit = 1,0 sec.g/cm³;
[Propan:Ammoniak:Sauerstoff:Helium] - Molverhältnis = 1:(1,2, 1,0 und 0,8): 2,8:12
1): R bedeutet das Molverhältnis des eingespeisten Ammoniaks zum eingespeisten Propan.
2): $\gamma(C_3)$ bedeutet die auf Propan bezogene Ausbeute (%) von Acrylnitril.
3): $\gamma(NH_3)$ bedeutet die auf Ammoniak bezogene Ausbeute (%) von Acrylnitril.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

	Zusammensetzung des Ammonoxidationskatalysators	$R^1) = 1,0$	$R^1) = 1,0$
	$\Upsilon(C_3)^{2)}$	$\Upsilon(NH_3)^{3)}$	$\Upsilon(C_3)$
Bsp. 2	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Dy _{0,015} O _n	56,5	56,5
Bsp. 3	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Er _{0,015} O _n	56,3	56,3
Bsp. 4	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Nd _{0,013} O _n	55,8	55,8
Bsp. 5	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Sm _{0,013} O _n	55,6	55,6
Bsp. 6	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} La _{0,010} O _n	55,4	55,4
Bsp. 7	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Pr _{0,011} O _n	55,6	55,6
Bsp. 8	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Eu _{0,012} O _n	55,5	55,5
Bsp. 9	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Gd _{0,015} O _n	55,1	55,1
Bsp. 10	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Tb _{0,012} O _n	55,3	55,3
Bsp. 11	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} H _{0,011} O _n	55,1	55,1
Bsp. 12	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Tm _{0,012} O _n	55,8	55,8
Bsp. 13	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Lu _{0,013} O _n	55,2	55,2
Bsp. 14	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Sc _{0,005} O _n	55,0	55,0
Vergl.-bsp. 2	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} Te _{0,24} Yb _{0,200} O _n	42,1	42,1

Anmerkung: Reaktionsbedingungen für die Ammonoxidation unter Verwendung eines Festbettreaktors (Innendurchmesser 10 mm) in den Beispielen 2 bis 14 und in Vergleichsbeispiel 2:
 Temperatur = 440°C; Druck = atmosphärischer Druck; Kontaktzeit = 1,0 sec/g/cm³; [Propan:Ammoniak:Sauerstoff:Helium]-Molverhältnis = 1:(1,0 und 0,8):2, 8:12
 [Propan] des eingespeisten Ammoniaks zum eingespeisten Propan.

- 1): R bedeutet das Molverhältnis des eingespeisten Ammoniaks zum eingespeisten Propan.
- 2): $\Upsilon(C_3)$ bedeutet die auf Propan bezogene Ausbeute (%) von Acrylnitril.
- 3): $\Upsilon(NH_3)$ bedeutet die auf Ammoniak bezogene Ausbeute (%) von Acrylnitril.

Tabelle 3

	Zusammensetzung des Ammonoxidationskatalysators ⁴⁾	$R^1) = 1,0$		$R = 0,8$	
		$Y(C_3)^{2)}$	$Y(NH_3)^{3)}$	$Y(C_3)$	$Y(NH_3)$
Bsp. 15	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} T _{e0,24} Yb _{0,015} O _n /SiO ₂	52,1	52,1	51,7	64,6
Vergl.-bsp. 3	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} T _{e0,24} O _n /SiO ₂	50,8	50,8	48,7	60,9
Bsp. 16	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} T _{e0,24} Yb _{0,020} O _n /SiO ₂	52,2	52,2	51,8	64,8
Bsp. 17	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} T _{e0,24} Dy _{0,015} O _n /SiO ₂	52,2	52,2	51,6	64,5
Bsp. 18	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} T _{e0,24} Er _{0,015} O _n /SiO ₂	52,1	52,1	51,4	64,3
Bsp. 19	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} T _{e0,24} Sm _{0,015} O _n /SiO ₂	51,9	51,9	51,3	64,1
Bsp. 20	Mo _{1,0} V _{0,34} Nb _{0,14} T _{e0,24} Nd _{0,015} O _n /SiO ₂	51,9	51,9	51,2	64,0

Anmerkung: Reaktionsbedingungen für die Ammonoxidation unter Verwendung eines Festbettreaktors (Innendurchmesser 25 mm) in den Beispielen 15 bis 20 und in Vergleichsbeispiel 3:
Temperatur = 440 °C; Druck = atmosphärischer Druck; Kontaktzeit = 3,0 sec.g/cm³;
[Propan:Ammoniak:Sauerstoff:Helium]-Molverhältnis = 1:(1,0 und 0,8):2,8:12

1): R bedeutet das Molverhältnis des eingespeisten Ammoniaks zum eingespeisten Propan.

2): Y(C₃) bedeutet die auf Propan bezogene Ausbeute (%) von Acrylnitril.

3): Y(NH₃) bedeutet die auf Ammoniak bezogene Ausbeute (%) von Acrylnitril.

4): In den Beispielen 15 bis 20 und in Vergleichsbeispiel 3 betrug der Anteil des Siliciumdioxidträgers (SiO₂) 30 Gew.-%.

Gewerbliche Verwertbarkeit

Der erfundungsgemäße Ammonoxidationskatalysator läßt sich leicht herstellen und bietet den großen Vorteil, daß die auf Ammoniak bezogene Ausbeute von Acrylnitril oder Methacrylnitril ohne Einbuße der auf Propan oder Isobutan bezogenen Ausbeute von Acrylnitril oder Methacrylnitril erhöht werden kann, so daß sowohl eine wirksame Verwertung des als Ausgangsmaterial eingesetzten Ammoniaks als auch des als Ausgangsmaterial eingesetzten Propans oder Isobutans gleichzeitig erreicht werden kann.

Patentansprüche

- 10 1. Ammonoxidationskatalysator zur Verwendung bei der Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril aus Propan oder Isobutan durch Ammonoxidation in der Gasphase, umfassend ein Verbundoxid der folgenden Formel (1):

$$\text{Mo}_{1,0}\text{V}_a\text{Nb}_b\text{X}_c\text{Z}_d\text{E}_e\text{O}_n \quad (1)$$
 worin:

X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;
 Z mindestens ein aus der Gruppe Ytterbium, Dysprosium und Erbium ausgewähltes Element bedeutet;
 E mindestens ein aus der Gruppe Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und Scandium ausgewähltes Element bedeutet; und
 a, b, c, d, e und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, Niob, X, Z, E und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten,
 wobei
 0.1 ≤ a ≤ 1.0;
 0.01 ≤ b ≤ 1.0;
 0.01 ≤ c ≤ 1.0;
 0 ≤ d ≤ 0.1;
 0 ≤ e ≤ 0.1;
 0.001 ≤ d + e ≤ 0.1; und
 n eine durch die Valenzerfordernisse der übrigen, im Verbundoxid der Formel (1) vorhandenen Elemente festgelegte Zahl bedeutet.
- 25 2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei X in der Formel (1) Tellur bedeutet.
 30 3. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei d in der Formel (1) die folgende Beziehung erfüllt:
 35 $0.001 \leq d \leq 0.1$.
 - 40 4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Z in der Formel (1) Ytterbium bedeutet.
 45 5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, der ferner einen Siliciumdioxidträger, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist, umfaßt, wobei der als SiO_2 angegebene Siliciumdioxidträger in einer Menge von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers, vorhanden ist.
 50 6. Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril oder Methacrylnitril, das die Umsetzung von Propan oder Isobutan mit Ammoniak und molekularem Sauerstoff in der Gasphase in Gegenwart eines Ammonoxidationskatalysators umfaßt, wobei der Katalysator ein Verbundoxid der folgenden Formel (1) umfaßt:

$$\text{Mo}_{1,0}\text{V}_a\text{Nb}_b\text{X}_c\text{Z}_d\text{E}_e\text{O}_n \quad (1)$$
 worin:

X mindestens ein aus der Gruppe Tellur und Antimon ausgewähltes Element bedeutet;
 Z mindestens ein aus der Gruppe Ytterbium, Dysprosium und Erbium ausgewähltes Element bedeutet;
 E mindestens ein aus der Gruppe Neodym, Samarium, Lanthan, Praseodym, Europium, Gadolinium, Terbium, Holmium, Thulium, Lutetium und Scandium ausgewähltes Element bedeutet; und
 a, b, c, d, e und n jeweils die Atomverhältnisse von Vanadium, Niob, X, Z, E und Sauerstoff in bezug zu Molybdän bedeuten,
 wobei
 0.1 ≤ a ≤ 1.0;
 0.01 ≤ b ≤ 1.0;
 0.01 ≤ c ≤ 1.0;
 0 ≤ d ≤ 0.1;
 0 ≤ e ≤ 0.1;
 0.001 ≤ d + e ≤ 0.1; und
 n eine durch die Valenzerfordernisse der übrigen, im Verbundoxid der Formel (1) vorhandenen Elemente festgelegte Zahl bedeutet.
 - 55 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei X in der Formel (1) Tellur bedeutet.
 60 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, wobei d in der Formel (1) die folgende Beziehung erfüllt: $0.001 \leq d \leq 0.1$.
 - 65 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei Z in der Formel (1) Ytterbium bedeutet.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei der Katalysator ferner einen Siliciumdioxidträger, auf den das Verbundoxid aufgebracht ist, umfaßt, wobei der als SiO_2 angegebene Siliciumdioxidträger in einer Menge von

DE 198 47 656 A 1

20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Verbundoxids und des Siliciumdioxidträgers, vorhanden ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

